

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-105036

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

C08F257/00

C08F 2/44

H01B 3/44

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2001-305152

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 01.10.2001

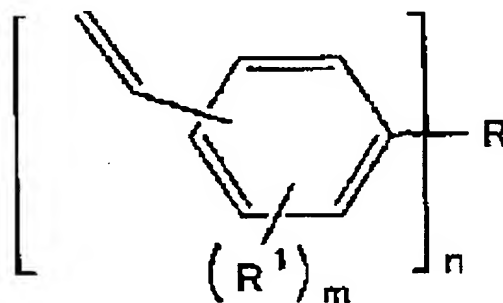
(72)Inventor : AMO SATORU  
YAMADA SHINJI  
ISHIKAWA TAKAO  
MIWA TAKAO

## (54) RESIN COMPOSITION OF LOW DIELECTRIC DISSIPATION FACTOR AND INSULATOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition of a low dielectric dissipation factor which gives an insulator having a low dielectric constant and a low dielectric dissipation factor corresponding to a high frequency signal, causes when cured no cracks, volatilization of a crosslinkable component, and the like, and can cover a wiring of a complicated shape.

**SOLUTION:** The resin composition of a low dielectric dissipation factor exhibiting fluidity at ordinary temperature comprises a crosslinkable component bearing plural styrenic groups represented by the general formula (wherein R is an optionally substituted hydrocarbonyl skeleton; R<sup>1</sup> is any of hydrogen and methyl and ethyl group; m is an integer of 1-4; and n is an integer of at least 2) and further contains at least one of a polymeric substance and a filler.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-105036

(P2003-105036A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 257/00		C 0 8 F 257/00	4 J 0 1 1
2/44		2/44	A 4 J 0 2 6
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	K 4 M 1 0 9
			P 5 G 3 0 5
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-305152(P2001-305152)

(22) 出願日 平成13年10月1日(2001.10.1)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 天羽 悟

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 山田 真治

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

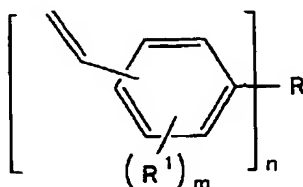
(54) 【発明の名称】 低誘電正接樹脂組成物と絶縁体および半導体装置

(57) 【要約】

【課題】高周波信号に対応した低誘電率、低誘電正接の絶縁体を与える硬化時にひび割れ、架橋成分の揮発等が生じず、複雑な形状の配線を被覆できる低誘電正接樹脂組成物の提供。

【解決手段】一般式（但し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R<sup>1</sup>は水素、メチル、エチルのいずれか、mは1～4の整数、nは2以上の整数を示す）で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、更に、高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する常温で流動性を有することを特徴とする低誘電正接樹脂組成物。

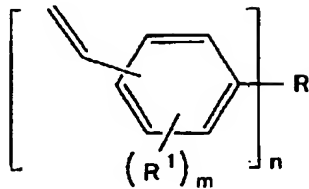
【化3】



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 一般式

## 【化 1】



(但し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R1は水素、メチル、エチルのいずれか、mは1～4の整数、nは2以上の整数を示す)で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、更に、高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する常温で流動性を有することを特徴とする低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 2】 前記架橋成分が常温で液状であり、かつ、前記高分子量体が液状であることを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 3】 前記高分子量体がブタジエン、アクリル酸エステルを含む重合体または置換基を有していてもよいポリシロキサンから選ばれる少なくとも一つを含む樹脂である請求項 2 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 4】 前記充填剤が平均粒径 0.1～100 μmの水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、珪酸ガラス、珪酸アルミニウム、カーボンから選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 5】 スチレン基を重合、架橋し得る硬化触媒、スチレン基の重合、架橋を抑制する重合禁止剤の少なくとも一方を含む請求項 1 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 6】 樹脂成分の総量を 100 重量部とし、硬化触媒が 0.0005～10 重量部、重合禁止剤が 0.0005～5 重量部を含む請求項 5 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の低誘電正接樹脂組成物を硬化したことを特徴とする硬化物。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載の低誘電正接樹脂組成物を硬化したことを特徴とする絶縁体。

【請求項 9】 請求項 1～6 のいずれかに記載の低誘電正接樹脂組成物の硬化物を絶縁体として用いたことを特徴とする半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高周波信号に対応するための常温で流動性を有する低誘電正接樹脂組成物と、それを絶縁体として用いた半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、PHS、携帯電話等の情報通信機器の信号帯域、コンピュータのCPUクロックタイムは

GHz帯に達し、高周波数化が進行している。

【0003】 電気信号の誘電損失は、回路を形成する絶縁体の比誘電率の平方根と誘電正接、使用される信号の周波数の積に比例する。そのため、高周波信号ほど誘電損失が大きくなる。誘電損失は電気信号を減衰させて信号の信頼性を損なうので、これを抑制するために絶縁体には誘電率、誘電正接の小さな材料を選定する必要がある。

【0004】 絶縁体の低誘電率、低誘電正接化には分子構造中の極性基の除去が有効でありフッ素樹脂、硬化性ポリオレフィン、シアネートエステル系樹脂、硬化性ポリフェニレンオキサイド、アリル変性ポリフェニレンエーテル、ジビニルベンゼン、または、ジビニルナフタレンで変性したポリエーテルイミド等が提案されている。

【0005】 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるフッ素樹脂は、誘電率、誘電正接が共に低く、高周波信号を扱う基板材料に使用されている。しかし、PTFEは熱可塑性樹脂であるため、成形加工時の膨張収縮が大きく、かつ、熔融温度が 300℃以上と扱いにくい材料であった。また、フッ素樹脂に架橋性、溶解性を付与する提案も種々行われているが、それらの材料は総じて高価で、特性的には PTFE に及ばないものが多い。

【0006】 これに対して有機溶剤に可溶で取り扱い易い、非フッ素系の低誘電率、低誘電正接樹脂が種々検討されてきた。

【0007】 例えば、ポリブタジエン等のジエン系ポリマをガラスクロスに含漬して過酸化物で硬化したもの (特開平 8-208856 号公報)、ノルボルネン系付加型重合体にエポキシ基を導入し硬化性を付与した環状ポリオレフィン (特開平 10-158337 号公報)、シアネートエステル、ジエン系ポリマ、エポキシ樹脂を加熱して B ステージ化したもの (特開平 11-124491 号公報)、ポリフェニレンオキサイド、ジエン系ポリマ、トリアリルイソシアネートからなる変性樹脂 (特開平 9-118759 号公報)、アリル化ポリフェニレンエーテル、トリアリルイソシアネート等からなる樹脂組成物 (特開平 9-246429 号公報)、ポリエーテルイミドとスチレンおよびジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンとをアロイ化したもの (特開平 5-156159 号公報)、あるいは、ジヒドロキシ化合物とクロロメチルスチレンからウィリアムソン反応で合成した例えばヒドロキノンビス (ビニルベンジル) エーテルとノボラックフェノール樹脂からなる樹脂組成物 (特開平 5-78552 号公報) など多数が挙げられる。

【0008】 上記の多くは、架橋剤または架橋助剤としてジビニルベンゼンを含んでもよいとの記述があった。これは、ジビニルベンゼンが、その構造中に極性基を有しておらず、その硬化物が低誘電率、低誘電正接であること、および、熱分解温度が 350℃以上と高いことに

起因する。

【0009】しかし、ジビニルベンゼン硬化物は非常に脆いため、硬化の際に硬化物にひび割れが生じ易いと云う欠点を有している。そのため、通常ジビニルベンゼンの添加量は、他の樹脂成分に比べて低く設定されていた。ジビニルベンゼンを主たる架橋剤に使用している特開平5-156159号公報の例でも樹脂全体の9%程度の添加量である。同公報記載のジビニルナフタレンも硬化物の脆さと言う点ではジビニルベンゼンと同様の問題を有している。また、ジビニルベンゼンは揮発性を有しているため、硬化の際に揮発してしまい硬化物の特性コントロールが難しいと云う欠点を有していた。

【0010】これに対し、特開平5-78552号公報ではヒドロキノンビス(ビニルベンジル)エーテル等のビスチレン化合物が不揮発性であり、柔軟性の高い硬化物を与えることを明らかにしている。

【0011】しかし、一般的にアルキレンエーテル基はアルキレン基、アリーレン基に比べて誘電率、誘電正接、耐熱性の観点で不利である。即ち、スチレン基間を結合する構造にはアルキレン基、アリーレン基等の炭化水素系の骨格が好ましい。

【0012】スチレン基間をエチレン基で結合した多官能スチレン化合物の例としては、特開平9-208625号公報に記載の1,2-ビスビニルフェニルエタン、Makromol. Chem. vol.187, 23頁記載の側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼンオリゴマがある。しかし、これらの報告では機械強度、耐熱性、誘電率、誘電正接に関する検討はなされていなかった。更に前記の各報告では常温における流動性の検討がなされていなかった。

【0013】常温で流動性を有する低誘電正接樹脂組成物には、例えば、図1に示すLSIの金ワイヤ配線等の複雑な形状の導体配線を絶縁層で被覆する際、常温、かつ、低応力で被覆することができると云う利点がある。即ち、複雑な形状の絶縁層を簡便に作製できる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】従来、低誘電率、低誘電正接な架橋成分として使用されていたジビニルベンゼンには揮発性、硬化物が脆いと云う欠点があった。

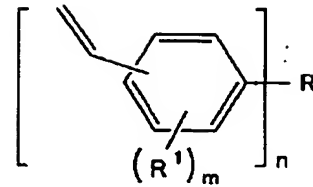
【0015】本発明の目的は、低誘電率、低誘電正接であり、不揮発性、各種樹脂との相溶性に優れ、硬化後の耐熱性、柔軟性が良い架橋成分を含む液状の低誘電正接樹脂組成物と、それを硬化した絶縁体およびそれを用いた半導体装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】〔1〕 一般式

【0017】

〔化2〕



(但し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R1は水素、メチル、エチルのいずれか、mは1~4の整数、nは2以上の整数を示す)で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、更に、高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する常温で流動性を有する低誘電正接樹脂組成物である。

【0018】〔2〕 前記架橋成分が常温で液状であり、かつ、前記高分子量体が常温で液状である前記〔1〕に記載の低誘電正接樹脂組成物である。

【0019】〔3〕 前記高分子量体がブタジエン、アクリル酸エステル単量体を含む重合体または置換基を有していてもよいポリシロキサンから選ばれる少なくとも一つを含む樹脂である前記〔2〕に記載の低誘電正接樹脂組成物である。

【0020】〔4〕 前記充填剤が平均粒径0.1~100μmの水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、珪酸ガラス、珪酸アルミニウム、カーボンから選ばれる少なくとも1種を含む前記〔1〕に記載の低誘電正接樹脂組成物である。

【0021】更に、スチレン基を重合、架橋し得る硬化触媒、スチレン基の重合、架橋を抑制する重合禁止剤の少なくとも一方を含む。

【0022】また、樹脂成分の総量を100重量部として、硬化触媒が0.0005~10重量部、重合禁止剤が0.0005~5重量部含む低誘電正接樹脂組成物である。前記の低誘電正接樹脂組成物を硬化した硬化物または絶縁体である。

【0023】また、前記の常温で流動性を有する低誘電正接樹脂組成物の硬化物を絶縁体とした半導体装置である。

【0024】ジビニルベンゼンの硬化物が高耐熱性、低誘電率、低誘電正接であることは既述したが、本発明によれば、スチレン基を複数有する不揮発性の炭化水素骨格の架橋成分を、高分子量体あるいは充填剤と混合することによって、硬化時にひび割れのない低誘電率、低誘電正接の硬化物を安定して得ることができる。これは、スチレン基間をアルキレンのような柔軟な基で結合しているため、硬化時のひび割れが生じないものである。

【0025】また、該低誘電正接樹脂組成物を液状化することによって、複雑な形状を有する各種絶縁層、特に、半導体装置の絶縁層として有効である。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明に適する低誘電正接樹脂組成物および硬化物は、前記一般式で示す複数のスチレン

基を有する架橋成分を含み、更に高分子量体、充填剤を含有する液状の低誘電正接樹脂組成物にある。

【0027】液状化の手法としては、有機溶媒に溶解する方法が簡便であるが、一般の有機溶媒を用いた場合には、乾燥時の溶媒の揮発に伴う発泡あるいは体積収縮が問題となる場合がある。これを抑制するためには、架橋成分と反応し得る反応性希釈剤を溶媒として用いる方法がある。

【0028】反応性希釈剤としては、沸点の高い各種アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン等が挙げられる。更に好ましい液状化の方法としては、架橋成分および高分子量体として常温で液状の成分を使用する手法がある。これにより低誘電正接樹脂組成物は無溶剤化され、溶媒の揮発に伴う発泡、体積収縮がなくなる。

【0029】液状の高分子量体の例としてはポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、種々の置換基を有するポリシロキサン等が挙げられる。

【0030】液状の架橋成分の例としては、芳香環のm位をアルキレン基で結合した多官能スチレン化合物、例えば1,2-ビス(m-ビニルフェニル)エタン、1-(p-ビニルフェニル)-2-(m-ビニルフェニル)エタン、1,4-ビス(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(p-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1,3-ビス(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1-(p-ビニルフェニルエチル)-3-(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン等が好ましい。

【0031】また、側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼン重合体(オリゴマ)も好ましい例として挙げられる。

【0032】これら架橋成分の合成方法としては、特開平11-60519号公報に記載の方法で合成されたハロゲノアルキルスチレンをグリニャール反応によって種々のハロゲン化合物とカップリングする方法、Makromol. Chem. vol. 187、23頁、(1986)記載の側鎖に、ビニル基を有するジビニルベンゼンオリゴマの合成方法が挙げられる。

【0033】このようにして得られた架橋成分は、特に、硬化触媒を添加しなくとも180℃以下の比較的低い温度で架橋し、耐熱性が高く、誘電率、誘電正接の低い硬化物を与える。

【0034】また、本発明に用いられる充填剤は、強度の向上、誘電率の調整、軽量化、難燃化を図ることができる。

【0035】強度の向上には、珪酸アルミニウムウイスカ、カーボン繊維等の繊維状の充填剤を添加することが好ましい。誘電率の調整には誘電率の高い酸化チタンの添加、誘電率の低い珪酸ガラスパルーンの添加が好ましい。難燃化には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを添加することが好ましい。これら充填剤は単独ま

たは複合して用いることができる。

【0036】充填剤の粒径は0.1~100μmの範囲が好ましい。0.1μm未満では強度の向上が不十分になる場合があり、100μmを超えると硬化物表面に凹凸が発生したり絶縁破壊の起点となる恐れがある。上記理由からその粒径範囲としては0.1~60μmが好ましい。

【0037】本発明の樹脂組成物の架橋成分、高分子量体、充填剤の添加量としては、架橋成分が5~95重量部、高分子量体が95~5重量部、そして、樹脂成分の総量を100重量部に対し、充填剤が70~5重量部の範囲が好ましい。

【0038】上記組成範囲で強度の向上、熱膨張係数の低減、誘電率の調整、軽量化、めっき配線との接着力を向上する表面粗化等の目的に応じて組成を調整することができる。より好ましい組成範囲としては架橋成分が50~95重量部、高分子量体が50~5重量部、充填剤が70~5重量部である。これによって、架橋性を持たない高分子量体を選定した場合でも硬化物の耐溶剤性の低下を抑制できる。

【0039】本発明の樹脂組成物は、硬化触媒を添加しなくとも加熱のみによって硬化することができるが、硬化効率の向上を目的としてスチレン基を重合、架橋し得る硬化触媒を添加することができる。硬化触媒の残基が誘電特性に悪影響を与える恐れがあるので樹脂成分の総量を100重量部として、0.0005~10重量部とすることが望ましい。本範囲においてスチレン基の重合、架橋反応を促進し、低温で硬化物を得ることができる。

【0040】熱、光によってスチレン基を重合、架橋し得るカチオン、ラジカル活性種を生成する硬化触媒の例を以下に示す。

【0041】カチオン系触媒としては、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>を対アニオンとするジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、脂肪族スルホニウム塩が挙げられ、旭電化工業製SP-70、172、CP-66、日本曹達製CI-2855、2823、三新化学工業製SI-100L、SI-150L等の市販品を使用することができる。

【0042】ラジカル重合触媒としてはベンゾイン、ベンゾインメチルのようなベンゾイン系化合物、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのようなアセトフェノン系化合物、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンのようなチオキサントン系化合物、4,4-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4,4-ジアジドベンゾフェノンのようなビスアジド化合物、アゾビスイソブチルニトリル、2,2-アゾビスプロパン、m,m'-アゾキシスチレン、ヒドラソンのようなアゾ化合物、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオ

キシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキシドのような有機過氧化物等が挙げられる。

【0043】特に、官能基を持たない化合物の水素引き抜きを生じさせ、架橋成分と高分子量体間の架橋をなし得る有機過氧化物、ビスアジド化合物を添加することが望ましい。

【0044】本発明の樹脂組成物には、保存安定性を増すために重合禁止剤を添加することができる。その添加量は誘電特性、硬化時の反応性を著しく阻害しない範囲が好ましく、樹脂成分の総量を100重量部とし、0.0005～5重量部とすることが望ましい。本範囲において保存時の不要な架橋反応を抑制することができ、硬化時には著しい硬化障害をもたらすこともない。

【0045】重合禁止剤の例としてはハイドロキノン、p-ベンゾキノン、クロラニル、トリメチルキノン、4-t-ブチルピロカテコール等のキノン類、芳香族ジオ

ール類が挙げられる。

【0046】本発明の樹脂組成物は液状であり、その硬化物は誘電率、誘電正接が低いので、各種高周波機器の電気回路の埋め込み樹脂、オーバーコート樹脂として好適に用いることができる。具体例としてはLSIの金ワイヤ配線の埋め込みに用いるポッティング用樹脂への応用が挙げられる。

【0047】次に、本発明の実施例、並びに、比較例を示して具体的に説明する。なお、以下の説明中に部とあるのは、特に断りのない限り重量部を指す。

【0048】表1に本発明の樹脂組成物の実施例1～6と比較例1～4の組成、並びに、特性を示す。また、本実施例、本比較例に用いた試薬の名称、合成方法、ワニスの調製方法、硬化物の評価方法を説明する。

【0049】

【表1】

表 1

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成比	PDMS	100	0	0	0	70	0	0	0	0	0
	PBD	0	100	0	0	0	70	40	10	10	0
	BVPE	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	液状 BVPE	0	0	0	0	30	30	60	90	90	100
	DVB	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	YS-10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	Z-36	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
	25B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
ワニス硬化物特性	誘電率	2.67	2.3	2.56	—	2.60	2.35	2.39	2.45	2.15	2.65
	誘電正接	0.0278	0.0091	0.0017	—	0.0160	0.0040	0.0023	0.0019	0.0019	0.0015
	T <sub>g</sub>	<-50	—	>400	—	<-50	-30	-30	-30	-30	>400
	特記事項	誘電正接大	液状硬化不足	流動性なし	ひび割れ	誘電正接改善	誘電正接改善	誘電正接改善	誘電正接改善	誘電率改善	

(1) 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE)の合成

1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE)は公知の方法で合成した。500mlの三口フラスコにグリニャール反应用粒状マグネシウム(関東化学製)5.36g(220mmol)を採り、滴下ロート、窒素導入管、セプタムキャップを取り付けた。

【0050】窒素気流下、スターラによってマグネシウム粒を攪拌しながら、系全体をドライヤで加熱脱水した。乾燥テトラヒドロフラン300mlをシリンジに採り、セプタムキャップを通じて注入した。

【0051】溶液を-5℃に冷却後、滴下ロートを用いてビニルベンジルククロライド(VBC、東京化成製)30.5g(200mmol)を約4時間かけて滴下した。滴下終了後、0℃、20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応溶液をろ過して残存マグネシウムを除きエバポレータで濃縮した。濃縮溶液をヘキサンで希釈し、3.6%塩酸水溶液で1回、純水で3回洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで脱水した。脱水溶液をシリカゲル

(和光純薬製ワコーゲルC300)／ヘキサンのショートカラムに通して精製し、真空乾燥してBVPEを得た。

【0052】得られたBVPEは、m-m体、m-p体(液状)、p-p体(結晶)の混合物であり、収率は90%であった。

【0053】<sup>1</sup>H-NMRによって構造を調べたところ、その値は文献値と一致した(6H-ビニル:α-2H, 6.7、β-4H, 5.7、5.2; 8H-アロマティック:7.1-7.35; 4H-メチレン:2.9)。本BVPEを架橋成分として用いた。

【0054】(2) 液状の架橋成分の精製  
先に合成したBVPEをメタノールに溶解して再結晶した。ろ過することにより固形成分を除き、ろ液を濃縮、真空乾燥してm-m体、m-p体の液状BVPEを採取した。収率は66%であった。

【0055】(3) その他の試薬の名称

PDMS:アルドリッチ製、ポリ(ジメチルシロキサン-c-o-ジフェニルシロキサン)末端ビニル変成;液状

#### 高分子量体

PBD：アルドリッチ製、ポリ-1,4-ブタジエン；

#### 液状高分子量体

DVB：和光純薬製、ジビニルベンゼン；比較例4の架橋成分

25B：アルドリッチ製、ジクミルパーオキサイド；硬化触媒

YS-10：四国化成製、硼酸アルミニウムウイスカ（繊維径0.5～1.0 $\mu$ m、繊維長10～30 $\mu$ m）

Z-36：東海工業製、珪酸ガラスバルーン（平均粒径56 $\mu$ m）

#### (4) ワニスの調製方法

所定量の高分子量体、架橋成分、硬化触媒、充填剤を配合し、約50℃で攪拌することによって硬化触媒、充填材を溶解、分散して無溶剤ワニスを作製した。

#### 【0056】(5) 樹脂板の作製

ワニスを、テフロン（登録商標）スペーサを貼り付けた二枚のガラス板間に注入、密閉し、加熱、硬化して作製した。加熱条件は120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分の多段階加熱とした。樹脂板は70mm×70mm×1mmとした。

#### 【0057】(6) 誘電率、誘電正接の測定

誘電率と誘電正接は、空洞共振法（アジレントテクノロジー製8722ES型ネットワークアナライザ、関東電子応用開発製空洞共振器）によって、10GHzの値を測定した。

#### 【0058】(7) ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）

T<sub>g</sub>は、アイティー計測制御製DVA-200型粘弾性測定装置（DMA）を用いてtan $\delta$ のピーク位置から求めた。サンプル形状は1mm×1mm×20mm、支点間距離は15mm、昇温速度は5℃/分とした。

【0059】〔比較例1〕PDMS単独硬化物はT<sub>g</sub>が-50℃以下であり、非常に柔らかい硬化物であった。誘電率は2.67と比較的低いものの、誘電正接が0.0278と大きい点が問題であった。

【0060】〔比較例2〕PBDは誘電率が2.3、誘電正接が0.0091と低い値を示すが、硬化しにくいと云う問題があった。硬化物は液状であるため、T<sub>g</sub>の測定はできなかった。

【0061】〔比較例3〕結晶成分を含むBVPEは約50℃に可熱しないと流動性を示さなかった。硬化物の特性は誘電率が2.56、誘電正接が0.0017、T<sub>g</sub>が400℃以上であった。

【0062】〔比較例4〕従来、低誘電正接樹脂材料の架橋成分として使用されてきたジビニルベンゼンは常温で液状であるものの、硬化時および硬化後の冷却時にひび割れが生じた。そのため、硬化物の評価はできなかった。

【0063】〔実施例1〕本実施例は、高分子量体であるPDMSと架橋成分である液状BVPEからなる樹脂

組成物である。両成分に液状化合物を用いたことにより、室温で流動性を持たせることができた。

【0064】その硬化物は液状BVPEを添加したことによって誘電率は2.60、誘電正接は0.0160と、PDMS単独の比較例1に比べて低誘電率、低誘電正接化できた。硬化物は柔軟でT<sub>g</sub>は-50℃以下であった。

【0065】〔実施例2～4〕本実施例2～4は、高分子量体であるPBDと架橋成分である液状BVPEの配合比を変えた樹脂組成物である。両成分とも液状化合物を用いたことにより、室温で流動性を持たせることができた。その硬化物は架橋成分を配合しているため固形となった。

【0066】また、液状BVPEを添加したことによって誘電正接を0.004～0.0019と、PBD単独の比較例2の値よりも低減することができた。液状BVPEの増加に伴って、誘電正接の値は低下し、誘電率の値はやや増加した。T<sub>g</sub>は-30℃であった。

【0067】〔実施例5〕本実施例は、実施例4の樹脂組成物にガラスバルーン（Z-36）を添加した樹脂組成物である。ガラスバルーンを添加したことによって、誘電正接を増加することなく誘電率を2.15に低減することが可能となった。

【0068】〔実施例6〕本実施例は、液状BVPEと硼酸アルミニウムウイスカ（YS-10）を含有する樹脂組成物である。本樹脂組成物は硬化触媒を添加する必要がなく、加熱のみによって硬化することができた。硬化物の誘電率は2.65、誘電正接は0.0015であり、硬化物のT<sub>g</sub>は400℃以上であった。

【0069】〔実施例7〕次に、本発明の樹脂組成物を絶縁層とする半導体装置の作製例を図1に基づき説明する。

【0070】図1（A）：ワイヤボンディング方式で作製された半導体装置のIC周辺に液漏れ防止のシールドを形成した模式断面図である。

【0071】図1（B）：ワイヤ配線を保護するために実施例2の低誘電正接樹脂組成物を滴下（ポッティング）して、真空下（約5mmHg）、120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分の多段階加熱で硬化した模式断面図である。ワイヤ配線回りへの気泡の残存、樹脂組成物の発泡、ワイヤ配線の断線、ショート等は発生していなかった。

【0072】図1（C）：低誘電正接樹脂組成物の硬化物上にエポキシ樹脂を主成分とする封止材をポッティングし、180℃/30分の条件で硬化し作製した高周波信号に対応した半導体装置の模式断面図である。本半導体装置は配線周辺を誘電率、誘電正接が低い絶縁層で被覆しているため、電気信号のロスが少ない。

#### 【0073】

【発明の効果】本発明によれば、特定の多官能スチレン

化合物と充填剤、あるいは、高分子量体含有する常温で流動性を有する低誘電正接樹脂組成物を得ることができる。

【0074】本樹脂組成物は液状であるため、金ワイヤ配線等の複雑な形状を有する配線の被覆が容易であり、本樹脂組成物を絶縁体に用いることによって、低誘電損失の半導体装置を簡便に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

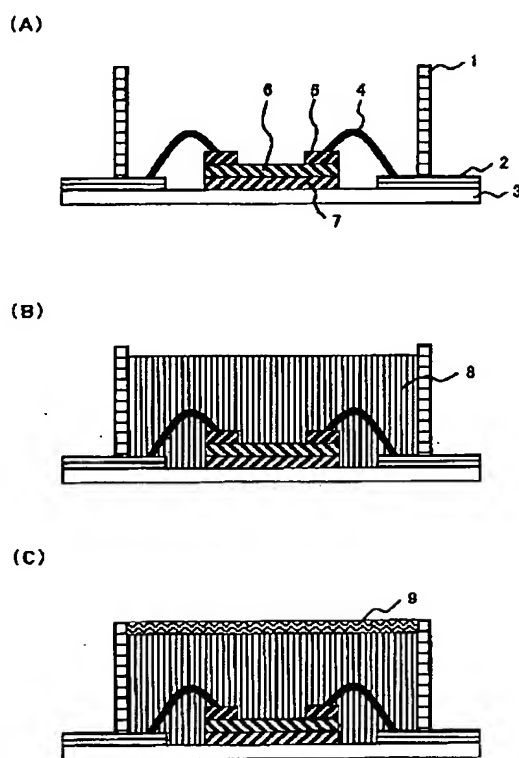
【図1】ワイヤボンディング方式で作製された半導体装置の断面模式図である。

【符号の説明】

1…シールド、2…基板電極、3…基板、4…金ワイヤ配線、5…アルミ電極、6…ICチップ、7…ダイボント樹脂、8…低誘電正接樹脂硬化物、9…エポキシ樹脂硬化物。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 23/31

識別記号

F I

テーマコード (参考)

(72) 発明者 石川 敬郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 三輪 崇夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内



Fターム(参考) 4J011 PA03 PA07 PA15 PB22 PC02  
PC08  
4J026 AA45 AA68 AB44 BA45 DB05  
DB11 DB13 FA09 GA06  
4M109 AA01 BA03 CA02 DB09 EA01  
EB11 EC07  
5G305 AA07 AB10 BA12 BA13 BA15  
CA02 CA07 CA08 CA26 CC01  
CC02 CC03 CC12 CC14 CD01